



TITLE:

STUDIES ON THE REACTION OF ZINC
CARBENOID GENERATED FROM
DIALKYLZINC AND gem-DIIODOALKANE(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Nishimura, Jun

CITATION:

Nishimura, Jun. STUDIES ON THE REACTION OF ZINC CARBENOID GENERATED FROM
DIALKYLZINC AND gem-DIIODOALKANE. 京都大学, 1971, 工学博士

ISSUE DATE:

1971-05-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213646>

RIGHT:

氏 名	西 村 淳 にし むら じゅん
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 257 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 5 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 合 成 化 学 専 攻
学位論文題目	STUDIES ON THE REACTION OF ZINC CARBENOID GENERATED FROM DIALKYLZINC AND gem-DIHO- DOALKANE (ジアルキル亜鉛と gem-ジ ョウ化アルカンから生成する亜鉛カル ベノイドの反応に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 古 川 淳 二 教 授 熊 田 誠 教 授 三 枝 武 夫

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は金属アルキルとハロメタンによるビニル化合物の重合触媒を研究中、シクロプロパン誘導体合成の新反応を発見、これを詳細に研究し11章にまとめたものである。

第1章はジエチル亜鉛とジヨウ化メチレンでオレフィンからシクロプロパン類ができることをのべたもので、多くの鎖状、環状オレフィンから好収率で生成物が得られることを述べている。この反応はジエチル亜鉛の代りに金属亜鉛を用いるシモンズ・スミスの反応と異なり、均一系で反応が速やかに進み、またビニルエーテルのようにカチオン重合しやすいものからもシクロプロパン誘導体を得られる特長をもっている。

第2章では1-この系にロイシンを共存させて不整誘導反応を起させ、ベンゾフラン、ブテニルエーテル、エトキシメチルブテンより光学活性のシクロプロパン誘導体を得ている。

第3章はジアルキル亜鉛とハロメタンがビニル重合の触媒となること、第4章はそのメカニズムを述べている。即ちハロメタンが過剰のときのみ重合が起り、過剰ハロメタンが生成したヨウ化亜鉛と一緒にあってカチオン重合を引起こすことを明らかにしている。

第5章ではシクロプロパン反応の中間体としてジアルキル亜鉛のアルキルの1つまたは2つがヨウ化メチレンと置き代ったものを考えている。

第6章は置換オレフィンの反応性がハメット則に従い ρ 値が-1.61でオレフィンの置換基の極性効果による親電子的反応を考えている。

第7章はオルガノシリコンハイドライドのSi-H結合へのメチレンやエチリデンの挿入反応について述べ、これも同様のハメット則に従うことをのべている。これに反し、スズハイドライドとの反応ではメチレンが挿入されず、単に試薬のジエチル亜鉛がスズハイドライドより生じたヨウ化物と反応して、エチルスズを生ずることを明らかにした。

第8章はヨウ化エチリデンによる反応でメチルシクロプロパンのできる反応についてのべ、シスオレフ

インからはシス生成物、トランスオレフィンよりはトランス生成物ができることを明らかにした。また、置換オレフィンに対しては置換基に対してシン型付加が起るが、ヒドロキシル基を含む置換基に対してはアンチ型になる。

第9章はベンゼン核に対するエチリデン基の挿入反応でシクロヘプタトリエン類のできる反応について、パラとメタへの挿入に対する選択性より、この反応がフリーデルクラフト反応と同様、 σ -錯体を経てすすむ親電子的反応であると結論した。

第10章はスチレン、インデン、ナフタレンへの反応で同様のシクロプロピル化反応の起ることをのべている。

第11章では亜鉛フェニルカルベノイドの反応についてやはり、シン型に選択的に付加が起ることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

金属亜鉛とヨウ化メチレンとでオレフィンのシクロプロパン化を起こす反応はシモンズ・スミス反応として有名であるが不均一系反応で長時間かかり、また置換メチレンヨウ化物では反応しないし、ビニルエーテルでは重合が起ってう欠点があった。著者は有機亜鉛化合物を用いることにより均一反応化し、以上の欠点をすべて除いた新しいシクロプロパン合成反応に成功した。この結果、ビニルエーテル類にも反応が可能になり、反応の立体化学を調べ、これが立体特異的に進むことを見出した。即ち内部オレフィンではメチレンがシス型に付加し、また置換オレフィンの置換基に対してはエチリデンのメチル基がシン型に結合した立体選択的反応であることを明らかにした。また、均一反応速度を調べ、亜鉛カルベノイドが親電的にオレフィンを攻撃することをハメット則や、メタ・パラ反応選択性より明らかにした。また、ベンゼン核に対する環拡大反応や、珪素—水素結合への挿入反応も見出している。また、この系はジョウ化アルキルが多いとビニルモノマーのラジカル重合やカチオン重合を起す触媒系となることを明らかにしている。この反応は均一系反応としてこの種の反応の機構や立体化学を明らかにするのに役立ったばかりでなく、合成反応としても高収率、高選択性で、速やかに起るシクロプロパン化反応としてシモンズ・スミス反応よりも広い応用例をもっており、有用なものである。学術上、工業上貢献するところが少なくないと思われる。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。